

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

①

(11)Publication number : 11-329378

(43)Date of publication of application : 30.11.1999

(51)Int.Cl.

H01M 2/02

C23C 10/28

C25D 5/26

(21)Application number : 10-155433

(71)Applicant : TOYO KOHAN CO LTD

(22)Date of filing : 21.05.1998

(72)Inventor : OMURA HITOSHI  
TOMOMORI TATSUO  
OMURA HIDEO  
OSHIMA TATSUYA(54) SURFACE TREATED STEEL PLATE FOR BATTERY CASE, BATTERY CASE USING  
SAME, AND MANUFACTURE THEREOF AND BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery whose discharge characteristic is not deteriorated for a long period of time without fusing-out of plating layer constituent into an alkaline solution by forming an alloy layer of nickel-indium by electrolytic plating, and using a steel plate where the nickel-indium alloy layer has formed as well as a steel plate of a case material where a diffusion layer is formed in an inner surface of the battery case.

SOLUTION: In forming a nickel-indium alloy plating layer, there are several methods, i.e., a method of applying nickel plating as strike plating at first, and applying indium plating thereafter; a method of applying nickel plating at first, and applying nickel-indium alloy plating thereon; and a method of applying nickel-indium alloy plating without application of strike plating. After nickel-indium alloy layer is formed on a steel plate, it is heated at 300-65° C for 240-600 min. under the atmosphere of inactive or nonoxidization gas to thereby form an iron-nickel-indium diffusion layer on a boundary surface of steel plate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3594286

[Date of registration] 10.09.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-329378

(43)公開日 平成11年(1999)11月30日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号

H 0 1 M 2/02

C 2 3 C 10/28

C 2 5 D 5/26

F I

H 0 1 M 2/02

C 2 3 C 10/28

C 2 5 D 5/26

E

E

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-155433

(22)出願日 平成10年(1998) 5月21日

(71)出願人 390003193

東洋鋼板株式会社

東京都千代田区霞が関 1 丁目 4 番 3 号

(72)発明者 大村 等

山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社下松工場内

(72)発明者 友森 龍夫

山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社下松工場内

(72)発明者 大村 英雄

山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社下松工場内

(74)代理人 弁理士 太田 明男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池ケース用表面処理鋼板、それを用いた電池ケース、それらの製造方法及び電池

## (57)【要約】

【課題】 耐アルカリ性が良好で長時間にわたって放電レベルを持続できる電池用ケース用表面処理鋼板、それを用いた電池ケース、それらの製造方法及び電池の提供。

【解決手段】 鋼板上にニッケル・インジウム合金層を形成後、不活性ガス又は非酸化性ガスの雰囲気中で300～650℃に240～600分間加熱することによって、それぞれの境界面に鉄・ニッケル、ニッケル・インジウム拡散層を形成させることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一面にニッケル・インジウムの合金層を有する電池ケース用表面処理鋼板。

【請求項2】 ニッケル・インジウム合金層が電解メッキによって形成されている請求項1の電池ケース用表面処理鋼板。

【請求項3】 電池ケースの内側となる面にニッケル・インジウム合金層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。

【請求項4】 ニッケル・インジウム合金層が拡散層になっていることを特徴とする請求項1、2又は3記載の電池ケース用表面処理鋼板。

【請求項5】 電池ケースの内側となる面の最内面に鉄・ニッケル拡散層が形成され、その内側にニッケル層が形成されていることを特徴とする請求項1、2又は3記載の電池ケース用表面処理鋼板。

【請求項6】 鋼板上にニッケル・インジウム合金層を形成後、不活性ガス又は非酸化性ガスの雰囲気中で300～650℃に240～600分間加熱することによって、それぞれの境界面に鉄・ニッケル、ニッケル・インジウム拡散層を形成させることを特徴とする電池ケース用鋼板の製造方法。

【請求項7】 鋼板上に鉄・ニッケル拡散層、ニッケル金属層、ニッケル・インジウム拡散層、鉄・ニッケル・インジウム合金層の一又は二以上の層が形成されている鋼板をケース材に使用して作製したアルニリマンガン乾電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電池ケース用処理鋼板に関し、中でもアルカリ・マンガン電池等の一次電池等のケースに用いられる表面処理鋼板に関し、さらに該処理鋼板を用いた電池ケース及び電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の携帯用家電製品の性能向上は著しく、そのためにこれらの機器に使用される電池は、ますます高度かつ高性能品が要求されるようになってきている。上記の電池ケースに使用される鋼板としては、従来、ニッケルメッキ鋼板をプレス成形したり、冷間圧延鋼板をプレス成形した後に鋼板面に密着し易いニッケルメッキ処理する方法が用いられる場合が多かった。

【0003】そのため、その後、電池性能をさらに高めるためにケース内面と正極合剤との密着性を高めると同時に、ケース内面の表面積を大きくすることを目的として、ニッケル・りん合金又はニッケル・錫合金等の拡散層を形成させた後に種々の方法で内部抵抗を低減する方法が提案されてきている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】この場合、ニッケル・錫合金層は内部抵抗の低減においては優れているもの

の、該合金層が長時間にわたってアルカリ液と接触しているうちに、放電特性が劣化するという問題点があった。

【0005】このため、ケース鋼板との密着性が良好であり、かつ正極合剤との密着性が良好であり、ニッケル・錫合金と比較しても遜色がなく、一方、長時間アルカリ溶液と接触しても放電特性が劣化しない金属又は合金材を選択使用すれば、上記問題点を解決して電池寿命の向上に寄与することが期待できることになる。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、インジウム金属が耐アルカリ性に優れているために、長時間にわたってアルカリ溶液と接触してもメッキ層成分がアルカリ溶液中に溶出することがないという点と、この金属が拡散しやすいために容易に合金層を形成することができる点に着目してなされたもので、かかる性質を利用して、インジウムを含有する金属を電池ケース内面に使用することによって、放電特性が長時間劣化しない電池を提供しようというものである。

【0007】そのための方法として、少なくとも一面にニッケル・インジウムの合金層を有する電池ケース用表面処理鋼板であって、該合金層が電解メッキによって形成されているものであり、さらにケース材の鋼板と該ニッケル・インジウム合金層が拡散層を形成している鋼板を電池ケース内面に使用することを構成上の特徴とする。

【0008】かかる拡散合金層を有する鋼板を使用することによって、ケース鋼板と合金層の密着性が良好である。また、長時間アルカリ溶液と接触しても成分溶出が少ないために放電劣化の少ない電池を提供することが可能になる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明を順を追って説明する。

## (1) 鋼板

本発明の電池ケースを製造する場合にはまず軟鋼板を用意する。軟鋼板としては冷延低炭素A1キルド鋼、炭素分0.003%以下の極低炭素鋼、さらにニオブ、ボロン、チタンを添加した非時効性極低炭素鋼等が好ましく使用される。これらの軟鋼板を使用する理由は、この後の処理操作において缶を製造するためのしごき成形処理を容易に行うためである。使用する鋼板の厚さは0.10mm～0.40mm程度が好ましい。その後のD1、DTR法による缶成形処理を容易にするためである。

【0010】(2) ニッケル・インジウム合金メッキ  
ニッケル・インジウム合金メッキ層の形成はまずニッケルメッキをストライクメッキとして施した後にインジウムメッキ処理をし、その後合金化する方法、又は最初にニッケルメッキをストライクメッキとして施してその上にニッケル・インジウム合金メッキ処理をする方法、

あるいはさらにストライクメッキを施すことなくニッケル・インジウム合金メッキをする、いずれの方法でもよい。合金メッキの特徴は、複数の金属種のメッキ層を別個形成させその後に合金化処理をするのに比較して、合金層形成工程が省略できるという利点がある。

【0011】ニッケル、インジウムの2段階メッキ処理を行う場合にあっては最初のニッケルメッキの方法としては、従来公知の無電解メッキ、電解メッキのいずれの方法でも使用でき、さらに電解メッキとしては公知のワット浴、スルファミン酸浴、ホウフッ化物浴、塩化物浴等があるがいずれのメッキ浴も使用することができる。ニッケルメッキの厚さは0.5~3.0μm程度が好ましい。0.5μm未満では拡散層の形成が困難であり、3.0μmを超えると経済的に好ましくない。

【0012】またインジウムメッキは高pHシアン浴、硫酸浴、ホウフッ化物浴、スルファミン酸浴、メタスルホン酸浴、NTA浴等の公知のいずれのメッキ浴でも本発明の目的は達せられるが、単純浴の硫酸浴が好適に用いられる場合が多い。この浴の組成は、硫酸化インジウム：10~25g/L、硫酸ナトリウム：0~10g/Lで、メッキ条件はpH：2.0~2.7、インジウム陽極を使用して、室温で、電流密度：2~4A/dm<sup>2</sup>で行う。インジウムメッキ層の厚さは通常、電流密度を変えて調整する。

【0013】さらにニッケル・インジウム合金メッキは、硫酸インジウム浴が通常使用されるが、他の組成浴を使用しても差し支えない。硫酸インジウム浴の浴組成の一例を示すと以下のようである。

硫酸インジウム	0.5~20g/L
硫酸ニッケル	20~40g/L
ホウ酸	20~40g/L

このメッキ層の厚さは0.01~0.60μm程度が好ましい。0.01μm未満ではニッケル・インジウム拡散層の形成が困難だからであり、また0.60μmを超えると経済的に不利益だからである。この合金メッキにおいては、メッキ層の厚さは通常、浴中の硫酸インジウムの濃度を変えて調節する。

【0014】なお、銅板へのメッキ層形成は銅板両面にストライクメッキとしてのニッケルメッキを行った後に、電池ケースとした場合に、内側となる面にのみインジウムメッキ又はニッケル・インジウム合金メッキを施す方法、銅板の両面にストライクメッキ後にさらに両面にインジウムメッキ処理をする方法、電池ケースとした場合に内側となる面にはストライクメッキを施すことなくニッケル・インジウム合金メッキのみを行い、外側となる面にはニッケルメッキだけにとどめる等の種々の方法を選択できる。

【0015】(3) 拡散層の形成

拡散層の形成は熱処理によって行う。ニッケル、インジウムの2段階メッキを行った場合には熱処理の目的は、

ニッケル・インジウム合金層を形成するためであるが、同時に銅板素材の鉄とニッケル・インジウム各層間に拡散層を形成させることによって、後の成形処理時に、容易にメッキ層がケースから剥離することがなく、かつ電池ケース内面での内部抵抗の低下を図ることができる。また同時に銅板との密着性も向上する。

【0016】熱処理は、非酸化性又は還元性保護ガス下で行うことが合金層表面に酸化膜形成を防止する点で好ましい。非酸化性のガスとしては、いわゆる不活性ガスである窒素、アルゴン、ネオンなどが使用され、一方、還元性ガスとしては水素、アンモニアガスなどが好適に使用される。熱処理方法としては箱型焼鈍法と連続焼鈍法があるがいずれの方法によってもよい。熱処理温度は300℃以上が好ましく、また処理時間は30秒から15時間程度が好ましいが、熱処理条件は銅板の種類によっても影響を受け、例えば、含有炭素分が0.003wt%以下の極低碳素鋼を使用する場合には鋼素地の再結晶温度が高いために恒温、短時間とする必要がある。

【0017】(4) 電池ケースの形成

電池缶は、絞り成形法、DI(drawing and ironing)成形法、DTR(drawing thin and redraw)成形法などによる。DI成形法による場合は、まず表面を前記ニッケル・インジウム合金組成とした薄肉銅板であって、その径が電池缶外径よりわずかに大きく、かつ浅い絞りカップ素材を用意する。これを順次しごき絞り径が小さくなるよう、同軸上に多段配置された複数個のしごきダイスへ供給し、先端にアールが施されているパンチで加圧して、くびれを生じないようにして連続的に通過させる。

【0018】DTR成形法による場合も、DI成形法と同様に浅い絞りカップを用意しておいて、このカップを再絞り成形し、最初の浅い絞りカップより小径でかつ高さの高い再絞りカップに順次成形していく。即ち再絞り成形は、カップ内に挿入されたリング状の押さえ部材とその下部の再絞りダイスで保持されていて、再絞りパンチがダイスと同軸上に押さえ部材内を往復運動できるように配置されていて、径の異なる再絞りパンチを順次使用することになる。もっとも必要ならば他の成形法で電池缶を作製してもよい。

【0019】(5) アルカリ・マンガン乾電池の作製

アルカリ・マンガン乾電池の正極合剤は、二酸化マンガ、炭素粉及びアルカリ水溶液を混合して作製する。二酸化マンガンは酸化成分の源であるから高活性度と高純度のものが必要であるため、MnO<sub>2</sub>が91%以上の電解二酸化マンガンを使用することが好ましい。

【0020】炭素粉に要求される性質は、高純度かつ化学的に安定していること、導電性、合剤成形性及び保液性が良好であることで、これらの要求を満たす炭素粉としては、例えばアセチレンブラック、各種のカーボンプラック変性品、黒鉛化カーボンプラック、合成黒鉛粉が

あるが、近年はもっぱら合成黒鉛粉が用いられる。正極合剤を製造する場合には電解二酸化マンガンを黒鉛粉を重量比で5:1~10:1の割合で混合し、これに水酸化カリウム水溶液をさらに添加して適当な方法で混練して正極合剤とする。

【0021】一方、ケース銅板と正極合剤間の導電性を良好にするために、黒鉛粉、熱硬化性樹脂、メチルエチルケトン等の有機溶剤の混合物を電池ケース内面にスプレー等の方法で塗布し、乾燥しておく。次に、先の正極合剤を金型中で加圧プレスしてドーナツ形状の合剤ベレットとし、電池ケース内部に挿入、圧着する。また負極集電棒をスポット溶接した負極板を電池ケースに装着するために、電池ケース開口端の下部の所定位置をネックイン加工する。

【0022】電池に使用するセパレータは、負極活物質及び生成物と正極活物質の粒子の相互移動を防止し、負極生成物をセパレータ内に生成させないようにして電池の内部短絡、自己放電を防止することを目的とするもので、耐アルカリ性を有する繊維質若しくは不織布が使用される。材質としては、例えば、ビニロン、ポリオレフィン、ポリアミド等の合成樹脂品又は $\alpha$ セルロース成分含有量が98%以上のリンターバルブ、マーセル化木材バルブあるいは再生セルロース等が使用される。

【0023】これらの繊維質セパレータを電池ケースに圧着した正極合剤ベレット内周に沿って挿入し、亜鉛粒と酸化亜鉛を飽和させた水酸化カリウムからなる負極ゲルを電池ケース内に挿入する。この場合に使用する亜鉛粒としては、中心径が200 $\mu$ m前後のアトマイズ粉末が好ましく、またゲル材としてはでんぶん、セルロース誘導体、ポリアクリレート等を用いることができる。この後さらに負極体に絶縁体のガasketを装着し、これを電池ケース内に挿入した後、かしめ加工してアルカリ\*

#### インジウムメッキ条件

浴組成	スルファミン酸インジウム	100 g/L
	スルファミン酸ナトリウム	150 g/L
	スルファミン酸	25 g/L
	塩化ナトリウム	40 g/L
	ぶどう糖	25 g/L
	トリエタノールアミン	8 g/L
浴温度	40 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C	
pH	1.5~2.0	
電流密度	5 A/dm <sup>2</sup>	

【0027】インジウムメッキ終了後、箱型焼鈍炉を使用して300 $^{\circ}$ Cで300分の熱処理を行って、ニッケル、インジウムメッキ層をニッケル・インジウム合金層に変性させると共に、鉄・ニッケル・インジウム3層の拡散層を形成させた。この場合の雰囲気ガスは水素:6%、残部を窒素ガスとし、露点温度を-45 $^{\circ}$ Cとした。

【0028】熱処理後の試料の断面を観察した結果、ニッケル層の厚さは0.24 $\mu$ mであり、鉄・ニッケル拡

\*マンガン乾電池とする。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳しく説明する。

【実施例1】板厚0.25mmの冷間圧延鋼であって、焼鈍、調質圧延済みの鋼板であり、C:0.03wt%、Mn:0.21wt%、Si:0.01wt%、P:0.01wt%、S:0.006wt%、Al:0.035wt%、N:0.0024wt%の成分を有する鋼板をメッキ原板として使用した。この鋼板をNaOHを30g/L溶解した70 $^{\circ}$ Cの水溶液に浸漬し、5A/dm<sup>2</sup>の電流密度で10秒間処理してアルカリ電解脱脂した。アルカリ脱脂後、硫酸(50g/L)水溶液に15秒間浸漬して、酸洗中和し、次いでこの鋼板を、ポリプロピレン製バッグを装着したニッケルベレットを陽極として、空気攪拌しつつ、下記条件で2.2 $\mu$ m厚の無光沢ニッケルメッキを施した。

【0025】

#### ニッケルメッキ条件

浴組成	硫酸ニッケル:300 g/L
	塩化ニッケル:45 g/L
	ホウ酸:45 g/L
	ピットレス剤:0.5 g/L
浴温度	58 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C
pH	4.0 $\pm$ 0.2
電流密度	25 A/dm <sup>2</sup>

ニッケルメッキ終了後、下記スルファミン酸浴でインジウム板を陽極として、空気攪拌しつつ、厚さ0.24 $\mu$ mのインジウムメッキを施した。なお、電池ケースの外側になる面はニッケルメッキのみにとどめた。

【0026】

散層はまだ形成されていないが、ニッケル・インジウム拡散層は2.1 $\mu$ m形成されていることを確認した。ニッケル、インジウムのメッキ層厚さ、熱処理条件、熱処理後の鋼板の断面構成状況(拡散層の厚さ等)を表1にまとめた。

【0029】このメッキ鋼板を使用してDI成形法によって電池ケースを作製した。板厚0.25mmの上記の熱処理鋼板を直径41mmのブランク径から直径20.

5mmのカッピングの後、DI成形機でリドロ及び2段階のしごき成形を行って、外径13.8mm、ケース壁0.20mm、高さ56mmに成形した。この後、最終的に上部をトリミングして高さ49.3mmのLR-6型用の電池ケースを作製した。次いで、この電池ケースに正極活物質を充填して以下のようにして電池を作製して電池性能を測定した。

【0030】まず、二酸化マンガと黒鉛を重量比で10:1の割合で採取し、これに8mol水酸化カリウムを混合して正極合剤を作製した。一方、黒鉛80重量部と熱硬化性エポキシ樹脂20重量部との混合物をメチルエチルケトンで希釈して、この希釈液を電池ケース内面にエアスプレーして150℃で15分加熱乾燥した。先の正極合剤を金型中で加圧プレスしてドーナツ形状の合剤ペレットとし、電池ケース内部に挿入、圧着した。また負極集電棒をスポット溶接した負極板を電池ケースに装着するために、電池ケース開口端の下部の所定位置をネックイン加工した。

【0031】次いで、ビニロン製不織布からなるセパレータを、電池ケースに圧着したペレット内周に沿って挿入し、亜鉛粒と酸化亜鉛を飽和させた水酸化カリウムからなる負極ゲルを電池ケース内に挿入した。さらに負極体に絶縁体のガスケットを装着し、これを電池ケース内に挿入した後、さらにかしめ加工してアルカリ・マンガ乾電池の完成品を作製した。このようにして作製したアルカリ・マンガ乾電池を60℃で20日間放置した後、内部抵抗、短絡電流値及び2オーム連続放電時間(分)を測定した結果を表4に示した。

【0032】〔実施例2～6〕実施例1と同じ材質、同じ厚さの銅板を使用して、実施例1と同様にして無光沢ニッケルメッキを行い、次いでインジウムメッキを行った。この場合のメッキ層の厚さは電流密度を変化させて調節した。インジウムメッキが終了した後、実施例1と同様の雰囲気、箱型焼鈍炉を使用して、加熱温度を450～600℃の間で変化させて、480分の熱処理を行った。メッキ処理後及び熱処理後の銅板について実施例1と同様の特性を測定して表1にまとめた。またこの熱処理銅板を使用して実施例1と同様にして作製したアルカリ・マンガ乾電池について測定した電池特性を表4にまとめた。なお、実施例2、3は電池ケース外側となる面にも内側面と同様にニッケル及びインジウムメッキを施し、その後に熱処理をして合金化した例であり、実施例5、6は実施例1と同様にニッケルメッキのみにとどめた例である。

【0033】〔実施例7〕板厚0.25mmの冷間圧延銅であって、焼鈍、調質圧延済みの銅板であり、C:0.002wt%、Mn:0.17wt%、Si:0.02wt%、P:0.015wt%、S:0.006wt%、Al:0.041wt%、N:0.0023wt%の成分を有する銅板をメッキ原板として使用した。実

実施例1と同様にして脱脂処理及び酸洗中和後、下記条件で空気攪拌しつつニッケルメッキ処理し、次いで下記の条件でニッケル・インジウム合金メッキ処理を行って0.5μmのニッケル・インジウムメッキ層を形成させた。なお、メッキ浴のpHは硫酸を使用して調整した。このメッキ層中のインジウム分は1.2%であった。なお、実施例7においては電池ケース外側となる面は実施例1と同様にニッケルメッキのみにとどめた。

【0034】

ニッケル・インジウム合金メッキ条件  
浴組成

硫酸インジウム	1.6g/L
硫酸ニッケル	30g/L
ホウ酸	30g/L
浴温度	30±2℃
pH	3.1±0.1
電流密度	5A/dm <sup>2</sup>

【0035】メッキ処理後、実施例1と同様にして、箱型焼鈍炉で300℃で300分の熱処理を行って、拡散層を形成させた。熱処理後、断面を観察した結果、ニッケル層の厚さは0.59μmであり、また、鉄・ニッケル拡散層とニッケル・インジウム・鉄の3層拡散層はまだ形成されていないが、ニッケル・インジウム拡散層は0.52μm形成されていることを確認した。メッキ厚さ、メッキ層中のインジウム含量及び熱処理後の銅板の断面状況を表2にまとめた。次いで、この熱処理銅板を使用して、実施例1と同様の条件でアルカリ・マンガ乾電池を作製して内部抵抗等を測定して、表4にまとめた。

【0036】〔実施例8〕実施例7と同質、同一厚さの銅板を使用して、実施例7と同様のメッキ処理を行って、ニッケルメッキ層上にニッケル・インジウム合金メッキ層が被覆されたメッキ銅板を得た。この場合、ニッケル・インジウム合金メッキ層の厚さは電流値でなく、浴組成中の硫酸インジウムの濃度を調節して調整した。なお、実施例8においては電池ケース外側となる面は実施例1と同様にニッケルメッキのみにとどめた。このメッキ銅板を実施例1と同様の条件で熱処理して、拡散層を形成させ、その状況を表2にまとめた。さらに、この熱処理銅板を使用して実施例1と同様にしてアルカリ・マンガ乾電池を作製して、内部抵抗等を測定した結果を表4にまとめた。

【0037】〔実施例9〕実施例7と同質、同一厚さの銅板を使用した。この実施例の場合は脱脂、酸洗後、ストライクメッキをしないでニッケル・インジウム合金メッキ処理を行った。メッキ処理後、実施例1と同様の条件で熱処理して、拡散層を形成させ、その状況を表2にまとめた。なお、実施例9においては電池ケース外側となる面は実施例1と同様にニッケルメッキのみにとどめた。さらに、この熱処理銅板を使用して実施例1と同

様にしてアルカリ・マンガン乾電池を作製して、内部抵抗等を測定した結果を表4にまとめた。

【0038】〔比較例1～4〕実施例1と同質、同じ厚さの銅板を使用してケース内外面ともにニッケルメッキのみを行った場合で、銅板特性を表3に、またこの銅板を使用して作製した場合の電池特性を表4にまとめた。比較例1と2は熱処理をしない場合、比較例3と4は熱処理をした場合で、比較例3は500℃で300分、比

較例4は600℃で480分の熱処理を行った例である。メッキ処理後及び熱処理後の銅板の特性及び断面の外観状況を表3に、またその処理銅板を使用して、実施例1と同様にして作製したアルカリ・マンガン乾電池について内部抵抗等を測定した結果を表4にまとめた。

【0039】

【表1】

表1 めっき処理、熱処理後の鋼板特性と鋼板断面の状況(1)

	Ni めっき厚		めっき後の熱処理		断面構成				黒鉛塗布
	Ni ( $\mu\text{m}$ )	In ( $\mu\text{m}$ )	加熱温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	加熱時間 (min)	Fe-Ni 拡散 層 ( $\mu\text{m}$ )	Ni 層厚 ( $\mu\text{m}$ )	Ni-In 拡 散層 ( $\mu\text{m}$ )	Ni-In-Pe 合金厚層 ( $\mu\text{m}$ )	有 無
実施例 1	内側面	Ni-In 合金化処理	300	300	—	0.24	2.1	—	有
	外側面	Ni めっき			—	1.9	—	—	
実施例 2	内側面	Ni-In 合金化処理	450	480	0.15	1.8	0.02	—	有
	外側面	Ni-In 合金化処理			0.14	1.7	0.02	—	
実施例 3	内側面	Ni-In 合金化処理	500	480	1.7	0.63	0.06	—	有
	外側面	Ni-In 合金化処理			1.8	0.65	0.08	—	
実施例 4	内側面	Ni-In 合金化処理	550	480	2.1	—	0.2	0.1	有
	外側面	Ni めっき			2.3	0.4	—	—	
実施例 5	内側面	Ni-In 合金化処理	550	480	2.5	0.24	0.85	—	無
	外側面	Ni めっき			2.4	0.82	—	—	
実施例 6	内側面	Ni-In 合金化処理	600	480	5.8	—	0.01	0.02	有
	外側面	Ni めっき			6.1	—	—	—	



表2 めっき処理、熱処理後の鋼板特性と鋼板断面の状況(2)

	Niめ つき ( $\mu\text{m}$ )	Ni-In合金 めっき		めっき後の熱処理		断面構成				黒鉛塗布 有無
		めっき厚 ( $\mu\text{m}$ )	In含有率 (%)	加熱温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	加熱時間 (min)	Fe-Ni 拡散 層 ( $\mu\text{m}$ )	Ni 層厚 ( $\mu\text{m}$ )	Ni-In 拡 散層 ( $\mu\text{m}$ )	Ni-In-Fe 合金厚層 ( $\mu\text{m}$ )	
実施例 7	内側面	Ni-In合金 めっき	0.6	0.5	1.2	300	—	0.59	—	有
	外側面	Niめっき	1.9	—	—					
実施例 8	内側面	Ni-In合金 めっき	0.5	1.1	4.8	480	—	—	0.7	無
	外側面	Niめっき	2.1	—	—					
実施例 9	内側面	Ni-In合金 めっき	—	2.3	10.8	480	—	—	2.4	有
	外側面	Niめっき	3	—	—					
					500	2.5	0.9	—		

表3 めっき処理、熱処理後の鋼板特性と鋼板断面の状況(3)

			Niめっき ( $\mu\text{m}$ )	めっき後の熱処理		断面構成			黒鉛塗布 有無
				加熱温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	加熱時間 (min)	Fe-Ni 拡散層 ( $\mu\text{m}$ )	Ni 層厚 ( $\mu\text{m}$ )	Ni-In 拡散層 ( $\mu\text{m}$ )	
比較例1	内側面	Niめっき	1.0	-	-	-	1.1	-	無
	外側面	Niめっき	2.2				2.2	-	
比較例2	内側面	Niめっき	2.1	-	-	-	2	-	有
	外側面	Niめっき	3.1				3.1	-	
比較例3	内側面	Niめっき	1.1	500	300	1.7	0.4	-	有
	外側面	Niめっき	2.2				1.3	-	
比較例4	内側面	Niめっき	2.3	600	480	5.5	-	-	有
	外側面	Niめっき	2.1				-	-	

表4 作製した電池の性能

	保存特性 60℃ 20日		
	内部抵抗 mΩ	短絡電流 A	2Ω連続放電 min
実施例1	89	12.1	133
実施例2	110	8.3	108
実施例3	110	8.9	112
実施例4	98	10.4	125
実施例5	93	12.6	128
実施例6	105	8.9	110
実施例7	101	10.2	130
実施例8	104	10.6	127
実施例9	110	9.9	112
比較例1	152	6	88
比較例2	150	5.3	80
比較例3	135	7.5	89
比較例4	136	7.7	85

【0043】実施例及び比較例における銅板の特性、銅板断面の状況及び電池特性は以下のようにして測定した。

(1) ニッケル・インジウム合金メッキにおけるインジウム含量

メッキ層の一部を剥離させて鉍酸に溶解後、湿式分離して酸化インジウムとして測定する。

(2) 拡散層の厚さ

GDS分析法により測定した。

(3) 内部抵抗

作製した乾電池に電圧計を接続して閉回路を作製し、直後の電圧を測定して、これを内部抵抗値とする。

(4) 短絡電流

作製した乾電池を60℃に20日間放置した後、該乾電池に電流計を接続して閉回路を設け、乾電池の電流値を\*

\*測定しこれを短絡電流とする。熟成値は60℃に20日間放置した後の乾電池特性は市販の乾電池の性能にほぼ近いものと考えられている。

(5) 連続放電時間

作製した乾電池と2オームの抵抗を使用して閉回路を作成し、電圧が0.9Vに到達するまでの経過時間を測定する。

【0044】

【発明の効果】表4から明らかなように、ニッケル・インジウムの拡散層を形成させた銅板を正極板に使用したアルカリ・マンガン乾電池は、無光沢ニッケルメッキ銅板を使用した従来のアルカリ・マンガン乾電池と比較して、内部抵抗値が小さく、短絡電流値において優れ、また放電持続時間においても従来品のアルカリ・マンガン乾電池と有意な差が存在することが認められる。

フロントページの続き

(72)発明者 大嶋 達也

山口県下松市東豊井1302番地 東洋銅鉄株式会社下松工場内